

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-060557

(43)Date of publication of application : 07.05.1980

(51)Int.Cl.
C08L 83/06
C08G 77/46
C08L 71/02

(21)Application number : 53-134316 (71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

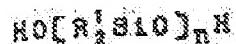
(22)Date of filing : 31.10.1978 (72)Inventor : ENDO ISAO
ANDO HIDEAKI

(54) COLD-CURING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title composition which can be cured to an elastomer at room temperature, by compounding a specific dihydroxypolysiloxane and a silicon-functional polyether.

CONSTITUTION: A composition composed essentially of (A) 100 parts by weight of an α,ω -dihydroxypoly(diorganosiloxane) of formula I [R₁ is (substituted) hydrocarbon group; n is a number which satisfied the requirement of the viscosity given below], having a viscosity of 20W1,000,000cp at 25° C, and (B) 0.01W500 parts by weight of a Si-functional polyether of formula II [A₁ is 2W5C alkylene; a is a number corresponding to the molecular weight given below; Q is a silyl-containing group III [R₂ is (substituted) hydrocarbon group; X is hydrolyzable group such as alkoxy and alkoxyalkyl; a is 1, 2 or 3; p is an integer of 2W10]]] and having an average molecular weight of 250W50,000.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55—60557

⑤Int. Cl.³
 C 08 L 83/06
 C 08 G 77/46
 C 08 L 71/02

識別記号

厅内整理番号
 7167—4 J
 7167—4 J
 7919—4 J

⑥公開 昭和55年(1980)5月7日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑦室温硬化性組成物

⑧特 願 昭55—134316
 ⑨出 願 昭55(1978)10月31日
 ⑩發明者 遠藤功

太田市鶴生田888—869

⑪發明者 安藤秀秋

東京都世田谷区梅丘1—56—8

⑫出願人 東芝シリコーン株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

⑬代理 人 弁理士 古谷馨

第 一 種

1 発明の名称

室温硬化性組成物

2 特許請求の範囲

1 (a) 2.5%にかける粘度が2.0～1.0,0,0,0,0
 %である、且つ一般式 $\text{HO[R}_1\text{SIO}_3\text{O]}_n\text{H}$ (ただし、 R^1 はたがいに同一または異なる1個の
 硅換または非硅換炭化水素基、 n は上記の
 粘度範囲を満たす数を示す)で表わされる
 オルガノヒドロキシポリジオルガノヒド
 ロキサン)100部量、

並びに

(b) 平均分子量が2,500～5,000,000の、一
 般式 $\text{QDEA}^{1-\alpha} \text{H}_2\text{SiO}_3\text{O}_p$ (ただし、 A^1 は同一または
 相異なる炭素数2～5のアルキレン基、 α は上記分子量となる数、 p は一般式

$$\text{R}_{2-\alpha}^1$$

$$\text{X}_2^2-\text{O}_1-\text{SiO}_2-\text{O}_p$$

(ただし、 R^1 はたがいに同
 一または異なる1個の硅換または非硅換炭
 化水素基、 X^2 はアルコキシ基、アルコキシ

アルコキシ基、アシロキシ基、ケトキシム
 基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、
 およびアリーロキシ基から成る群から選ば
 れた加水分解可縮な基、 α は1、2または
 まで平均値が1を超える数、 p は2～10
 の整数を示す)で表わされるシリル基含有
 基を示す)で表わされるケイ素官能性メリ
 エーテル0.01～5.00部量

から本質的に成る室温硬化性組成物。

2 (a)の R^1 がメチル基である、特許請求の範囲
 第1項記載の組成物。

3 (a)の2.5%にかける粘度が5.0～

15.0,0,0,0,0%である、特許請求の範囲第1
 項記載の組成物。4 (a)の X^2 がアルコキシ基である、特許請求の
 範囲第1項記載の組成物。5 (a)の X^2 がメトキシ基である、特許請求の
 範囲第4項記載の組成物。6 (a)の X^2 がケトキシム基である、特許請求の
 範囲第1項記載の組成物。

7. (例)の X がメチルエチルケトキシム基である、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
8. (例)の X が置換アミノキシム基である、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
9. (例)の X がジエチルアミノキシム基である、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
10. (例)の X がアシロキシム基である、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
11. (例)の X がアセトキシム基である、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
12. (例)の Y が 3 以上の整数である、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
13. (例)の Y がエチレン基またはブロビレン基である、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
14. (例)の分子量が 2,000 ~ 1,5,000 である、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
15. (例)の配合量が、(例) 1.00 質量部に対し 0.5 ~ 2.00 質量部である、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
16. 更に硬化触媒を (例) 1.00 質量部に対して、

- 3 -

- 6.0 質量部以下添加して成る、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
17. 質に無機質充填剤を (例) 1.00 質量部に対して、5.00 質量部以下添加して成る、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
 18. 更に、可塑剤を (例) 1.00 質量部に対して、1.00 質量部以下添加して成る、特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

3.発明の詳細な説明

本発明は室温で硬化して弹性体となる組成物、特に、硬化の際にポリシロキサンとポリエーテルの共重合体を形成する組成物に関するものである。

室温で硬化可能なポリオルガノシロキサン組成物はすでに公知であり、電気、電子関係、自動車関係、建築関係などに広く応用されている。これらは、末端にシラノール基を持つポリジオルガノシロキサン、ケイ素官能性基を持つ有機ケイ素化合物、および無機質充填剤を基本成分とする組成物であり、その低モジュラスのものは、繊維用

- 4 -

のシーリング材として使用される。特に、ポリオルガノシロキサンが耐熱性、耐候性、耐久性、耐オゾン性などに優れていることから、厳しい条件が課せられる高層、超高层ビルのシーリング材として有用である。一方、ポリエーテル結合を持つ化合物を主成分とする組成物をシーリング材として用いられている。これは、その硬化機構によりポリサルファイド系とウレタン系があるが、どちらもポリオルガノシロキサン組成物に比べ、機械的強度は大きいが、耐候性、耐久性に劣るため条件の緩和を低価用として用いられてきた。ポリオルガノシロキサン組成物はポリエーテル組成物に比べて高価であるため、低価用としてはあまり使用されず、特性とコストのかね合いで、これら 2 種のシーリング材はその応用範囲が分かれていた。

これら両者の混合または反応させることにより、両者の欠点をカバーしたシーリング材、すなわち、特徴的には両者の中間またはそれ以上であり、コストは中間的であるというものが要

求されていた。この要求に答えるものとして、分子末端に加水分解性のケイ素官能基を持つポリエーテル化合物、溶媒としての亜臭酸化物、および無機質充填材から成る組成物(特開昭 52-73996 号公報)が検索されている。これは大部分がポリエーテル結合のみの主鎖であり、ケイ素原子は単に反応点として存在するだけである。このケイ素官能基は、ウレタンシーリング材におけるイソシアネート基に相当するものであり、ポリオルガノシロキサン結合の持つ耐熱性、耐候性、耐オゾン性などの優れた性質がポリエーテル結合主鎖の組成物に付与されているわけではない。したがつて、この組成物は、イソシアネート基を持たない分だけ耐候性、耐熱性が多少向上しているものの、従来のウレタンシーリング材やポリサルファイドシーリング材とほとんど遜はないにもかかわらず、コストが従来のものより高く、安定性も低下している。

また、ポリジオルガノシロキサンとポリエーテルをあらかじめグラフト共重合またはプロック

ク共重合させ、それを基材として組成物を得ることも考えられるが、この場合、被覆プロセスが煩雑になり、安価に入手できるポリエーテルを用いることによるコスト的なメリットは減少せざるを得ず。現在のところ工業化されていない。

さらに、ポリジオルガノシロキサンとポリエーテルを単に複合したものを基本ポリマーとした組成物を考えられるが、この場合は両ポリマーの相溶性が低いため、得られる組成物の特性は、単独のポリエーテル組成物よりも劣り、シーリング材としては極めて粗悪なものとなってしまう。

繊維用シーリング材以外の分野、すなわち電気・電子用シール材、工業用シール材などにおいても、ポリジオルガノシロキサンの特性を保持しつつ、コストの低い組成物が望まれている。

本発明は、これらの要求にこたえ、上記の従来技術の問題点を解決して、優れた耐熱性、耐久性を保持し、かつ機械的強度が大きく、低コ

ストのシーリング材またはシール材を有する組成物を得ることを目的としている。本発明の組成物は、ベースポリマーそのものを合成する際に共重合などの面倒な操作をせずに、あらかじめ業界において基本的中間体として製造されているポリマーを單純混合して硬化させるだけでポリシロサンとポリエーテルの共重合ゴム状弹性体になるものである。

すなわち、本発明は

(A) 25°Cにおける粘度が2.0～1.0×10⁻³ dPであり、一般式 HO[R₂SIO₃R]_nH（ただし、R¹はたがいに同一または異なる1個の置換または非置換炭化水素基、R²は上記の粘度範囲を満たす数を示す）で表わされるジメチルシロキサンポリ（ジオルガノシロキサン）1.0～重量部。

および

(B) 平均分子量が2.5～5.0×10³の一級式 R¹-O-R²-O-R³-O-R⁴（ただし、R¹は同一または相異なる炭素数2～5のアルキレン基、R²は(B)

- 8 -

が上記の分子量となる数、nは一般式

$$\frac{R^2}{R^1} = \frac{n}{n+1}$$

$$K_0 = 91 + 0.81n$$
（ただし、R²はたがいに同一または異なる1個の置換または非置換炭化水素基、R¹はアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシロキシ基、ケトキシル基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、およびアリーニキシ基から成る群から選ばれた加水分解可能な基、nは1、2または3で平均値が1を越える数、pは2～10の整数を示す）で表わされるシリル基含有率を示す）で表わされるケイ素官能性ポリエーテル0.01～500重量部

から半質的に成る室温硬化性組成物に関するものである。

本発明に用いられる(A)成分は、一般式 HO[R₂SIO₃R]_nH（ただし、R¹は前述のとおり）で表わされ、25°Cにおける粘度が2.0～1.0×10⁻³ dPのジメチルシロキサンポリ（ジオルガノシロキサン）である。R¹としては、

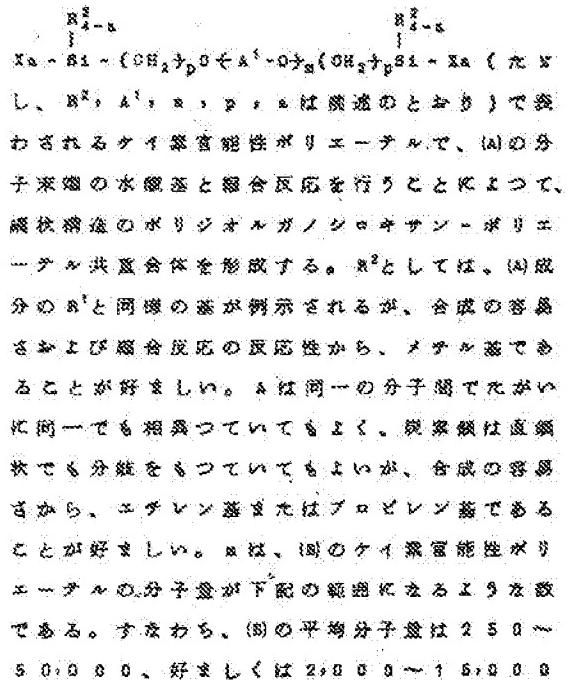
メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基などの1個の置換炭化水素基、クロロメチル基、シアノエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などの1個の置換炭化水素基が例示される。温度の硬化速度を有すること、硬化前の流动性が適度で良いやすれこと、また硬化後の物性、特にモジュラスの低いことからR²は、その0.5倍以上がメチル基であるのが好ましく、合成の容易さからR²のすべてがメチル基であるのが最もよいが、耐熱性、耐候性が特に要求される場合には、R²の一部としてフェニル基を用いるのがよい。R²の構造はR¹の構造とそのモル比によつて異なるが、液体の容易さ、組成物の流动性、硬化後の物性などから、(A)の粘度が、25°Cで2.0～1.0×10⁻³ dPとなるよう適切に選ばれ。R¹がすべてメチル基である場合は、R²が2.0～3.0×10⁻³ dPに相当する。その中でも、粘度が5.0～1.5×10⁻³ dPの間が好ましく、2.0×10⁻³～8.0×10⁻³ dPの間がさらに好ましい。この範囲より低いと良好な物性を得

- 9 -

- 10 -

るのが困難になり、これより高いと、作業性および硬化性が悪くなる傾向があるからである。

本発明に用いられる樹脂は、一般式



-11-

-12-

ジ基などのアミノキシ基、ジメチルアミノ基、クエチルアミノ基などのアミノ基、フェノキシ基などのアリーロキシ基、アセトアミド基のようなアミド基が挙げられる。これらの中で、組成物の液化速度の速い点ではアシロキシ基、金属に対する腐食性がない点ではアルコキシ基。また、同様に金属に対する腐食性がなく、かつ速度を液化速度を抑つ点でケトオキシム基、特に近セタニス、高沸びが要求される場合は置換アミノキシ基が好ましく、これらの中で、合成の容易さ、速度の反応速度を扱いやすい点で、アセトキシ基、メトキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアルミノキシ基が特に好ましい。A¹は 1, 2, または 3 であるが、組成物中で、平均して 1 を越えることによつて、総合反応により網状構造を形成し、液化すると可能にする。このような、両末端にケイ素官能性をもつポリエーテルは、たとえば、両末端にビニル基やアリル基のようを脂肪族不飽和炭化水素基をもつポリエーテルを、由来系化合物

の間である。平均分子量が 250 より小さいと、実質的に、通常の液化硬化性ポリオルガノシロキサン組成物における液化前の分子量としてわずかにポリエーテル類を導入したにすぎず、本発明の特徴である、ポリエーテル類の導入による妥協で耐候性のすぐれたシーリング材を得るという目的には不適当である。平均分子量が 50000 より大きいと作業性が悪くなるからである。A²は 2 ~ 10 の間であるが、ケイ素原子とポリエーテル部分との間の附加水分解性を良好ならしめるためには、3 以上であることが好ましく、合成の容易さや耐候性からは、あまり大きくなりことが好ましい。A²としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基、メタメトキシエトキシ基、メタエトキシエトキシ基、メタブロキシエトキシ基などのアルコキシアルコキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシロキシ基、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基などのケトオキシム基、ジエチルアミノキ

物の存在下で、対応するケイ素官能性基と水素原子とがケイ素原子に結合したシラン類と、反応させることによつて容易に合成される。

(4)の配合量は(1) 1.0 質量部に対して 0.01 ~ 5.0 質量部であり、0.5 ~ 2.0 質量部が好ましい。0.01 質量部より少ないと液化が十分に行われず、5.0 質量部を超えると、耐候性、耐候性などのシリコーンの特性が現われなくなるからである。

本発明の組成物を液化させるにあたつては、液化触媒を用いなくてもよいが、たとえば加水分解性基としてアルコキシ基を用いた時のよう液化速度が速い場合は、液化触媒を用いて反応を促進させることが好ましい。添加量は(4) 1.0 質量部に対し 5.0 質量部以下、好ましくは 0.1 ~ 2.0 質量部である。触媒の量があり多くても効果がないだけでなく、逆に液化性が落ちる場合もあるからである。このよう液化触媒としては、ジブチルスマジカルート、ジブチルスマズオクトエート、ジブチルスマジアセ

-13-

-14-

テートなどの有機スズ化合物、テトラブチルチタノート、テトラブロビルチタノート、ジインブロボキシチタンピストアセチルアセトキートなどの有機チタン化合物、アラメチルアンモニウムアセテート、塩化トリアルヒキシルアンモニウムのような第4級アンモニウム塩などが挙げられる。

また、本発明の組成物には、硬化前の組成物に過度の柔軟性ないし弹性を付与し、硬化後のゴム状弹性体に機械的強度や硬さを付与する目的で、無機質充填剤を添加するのが一般的である。このような無機質充填剤としては、重鉛硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に適当用いられているものよく、たとえば、高密度シリカ、沈没シリカ、シリカエアロゲル、粉砕シリカ、ケイソウ土、酸化鉄、酸化チタン、炭酸カルシウムなどが例示される。これらは、单独でも2種以上を混合して用いてもよく、表面をオクタノンクロロシラン類、ポリオルガノシロキサン類、ヘキサメチルジシラザンなどで処理し

硫酸化したものも用いてよい。配合量は(4)成分100部量に対し10部量部を越えない範囲である。これより多いと硬化前の組成物の柔軟性が乏しくなつたり、硬化後のモジュラスが高すぎたりするからである。

さらに、本発明の組成物には、硬化後の伸びを大きくしたり、無機質充填剤を多量に混入しても均一に分散させることを容易にするために可塑剤を添加してもよい。このよう不可塑剤としては、ジオクタルフタレート、ジブチルフタレート、アジビン酸ジオクチル、ジエチレンジリコールジベンゾエート、オレイン酸ジオクチル、リン酸トリクリグリセリル、炭酸化パラフィンなどが挙げられる。配合量は、多すぎると硬化後の組成物の物性が低下するので、(4)10部量部に対し10部量部を越えてはならない。

本発明の組成物には、以上の成分の他に、着色顔料、防バイ烃、スランプ防止剤などを添加してもさしつかえない。

本発明により、2成分を単に混合し、重鉛で

硬化させるだけでポリオルガノシロキサンとポリエーテルの共重合ゴム状弹性体を形成し、ポリオルガノシロキサン組成物特有の優れた接着性、すなわち耐熱性、耐候性、耐オゾン性などを與え、かつ機械的強度が大きく、低コストの組成物が得られた。

本発明の組成物は、建築用シーリング材として特に有用であるが、工業用、および電気、電子用のシール材としても広く使用される。

以下、本発明を実施例によって説明する。実施例において部はすべて重量部を表わし、用いられる記号はそれぞれ次の物理的性質を示している。

R : 硬さ(スコット)

T_g : 引張強さ、kgf/cm²

E : 伸び、%

M_x : ×多伸長時の応力、kgf/cm²

実施例1

25部における粘度が31.0±0.5cpsであるR, T_g, E, M_xを示す。

100部、25部における粘度が31.0±0.5cpsで、両末端がメチルシメトキシシリルプロピル基で修飾されたポリオキシプロピレン8.0部、および炭酸カルシウム粉末10.0部を混練してベースコンパウンドを得た。このベースコンパウンド10.0部にジブチルスズジラウレート1部を添加し組成物Xを得た。

比較のために、次の組成物Yを調製した。すなわち、組成物Xで用いたケイ素官能性ポリエーテル10.0部、ブチルベンジルフタレート1.0部、炭酸カルシウム粉末8.0部、ジブチルスズジラウレート1部、および老化防止剤1部を混練して組成物Yを得た。

これらを、常温で厚さ2mmのシート状に硬化させ、2週間後で物性を測定した。

また、これらのシートをクエスターで30.0時間紫外線を照射した後、同様に物性を測定した。結果を第1表に示す。

第 1 表

	組成物 A (本発明)	組成物 B (比較例)
常 温	B : 1.6	A : 1.4
	Tg : 1.1	1.6
	E : 460	610
熱 外 熱 塑 性 特 性	B : 2.1	3.7
	Tg : 1.2	4
	E : 330	70

実験例 2

25℃における粘度が 5,000 cP である。ジメチルシロキサン (ジメチルシロキサン) 1.0 部に 25℃における粘度が 2,000 cP で、モル比が 1:1 のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位から成り、両末端がトリエトキシシリルプロピル基で閉鎖されたポリオキシアルキレン 5.0 部、クリスマライドマス (商標 (株) 商品名、シリカ微粉末) 1.0 部を混練してベースコンパウンドを得た。この

-18-

特開昭55-60557(6)
ベースコンパウンド 1.0 部にジブチルスマグアセテート 0.5 部を添加して十分に混合し、厚さ 2mm のシート状に硬化させ、1 過間後に物性試験を行つたところ、B : 4.2、Tg : 4.5、E : 310 であつた。

実験例 3

25℃における粘度が 5,000 cP であり、3 モル % のジエニルシロキサン単位と 2 モル % のジメチルシロキサン単位から成るジメチルシロキサン (ジメチルシロキサン) 1.0 部、25℃における粘度が 5,000 cP で、両末端がメチルジメトキシシリルプロピル基で閉鎖されたポリオキシプロピレン 1.5 部、炭酸カルシウム微粉末 3.0 部、および膨脹剤シリカ 1.0 部を混練してベースコンパウンドを得た。別に、ジメチルシロキサン (ジメチルシロキサン) 4.0 部に炭酸カルシウム微粉末 5.0 部、ジブチルスマグラウレート 1.0 部を混練して硬化剤を得た。上記ベースコンパウンド 1.0 部に硬化剤 1.0 部を混合して日温試験体を作製し、

-20-

3 過間後に引張試験を行つたところ、E₁₀₀ : 1.8、E₁₀₀₀ : 2.7、Tg : 7.9、E : 480 であつた。

実験例 4

25℃における粘度が 3,000 cP であるジメチルシロキサン (ジメチルシロキサン) 1.0 部、25℃における粘度が 3,000 cP で、モル比が 1:1 のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位から成り、両末端がメチルビス (ジエチルアミノキシ) シリルプロピル基で閉鎖されたポリオキシアルキレン 8.0 部、および炭酸カルシウム粉末 1.0 部を混合して組成物を得た。これを厚さ 2mm のシート状に硬化させ、1 過間後に物性を測定したところ、E : 3.5、Tg : 2.6、E : 330 であつた。

実験例 5

25℃における粘度が 8,000 cP であるジメチルシロキサン (ジメチルシロキサン) 1.0 部、ヘキサメチルシラザンで表面処理した膨脹剤シリカ 2.5 部、および 25℃における

粘度が 2,000 cP で、両末端がトリス (メチルエチルケトオキジム) シリルプロピル基で閉鎖されたポリオキシプロピレン 2.0 部を混練してベースコンパウンドを得た。ベースコンパウンド 1.0 部にジブチルスマグラウレート 0.5 部を添加して組成物を調製した。これを厚さ 2mm のシート状に硬化させ、1 過間後に物性を測定したところ、B : 2.3、Tg : 4.0、E : 390 であつた。

特許出願人 東芝シリコーン株式会社

代理人 吉谷 錠

明 57 9.25 発

手 紙 振 正 書 (書類)

昭和57年8月28日

特許庁長官 島田泰輔 様

特許法第17条の2の規定による修正の掲載

昭和53年特許願第134316号(特開昭55-60557号、昭和55年5月7日発行、公開特許公報55-606号掲載)については特許法第17条の2の規定による修正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. C13.	識別記号	府内整理番号
C08L 83/06		7019-43
C08G 77/46		7019-43
C08L 71/02		6516-43

1. 事件の表示

特願昭53-134316号

2. 発明の名称

高重変化性阻害物

3. 修正をする者

事件との関係 特許出願人

東芝シリコン株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389)弁理士 古谷 雄一郎

5. 修正の対象

明細書の発明の詳細な説明の範

6. 修正の内容

- (1) 明細書6頁9行及び14行「イソクタクトエート」を「イソクアナトエート」と読み訂正
- (2) 同6頁9行～10行「シブナルスズオク

トエート」を「シブナルスメジオクトエート」と訂正

